

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ D'OPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

PCT/03/081104 A2 508,896

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
2 octobre 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/081104 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ :

F16L

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CH03/00149

(22) Date de dépôt international : 3 mars 2003 (03.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02405215.1 21 mars 2002 (21.03.2002) EP(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : MET-
ALOR TECHNOLOGIES INTERNATIONAL S.A.
[CH/CH]; Avenue du Vignoble, CH-2009 Neuchâtel (CH).

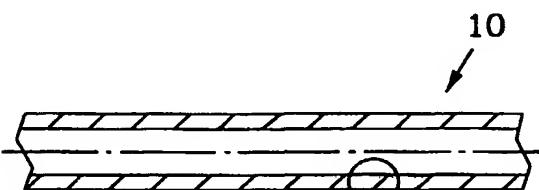
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : HAUNER,
Franz [DE/DE]; Gewerbering 36, 91341 Röttenbach (DE).
ROBERTSON FERRIER, William, Andrew [GB/GB];
Meadows Mill, Eardiston, Tenbury Wells, Worcestershire
WR15 8JJ (GB).(74) Mandataire : GLN GRESSET & LAESSER NEUCHÂ-
TEL; Cabinet de Conseils en Propriété Industrielle, Puits-
Godet 8A, CH-2000 Neuchâtel (CH).(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: METHOD OF PRODUCING A SHEATH FOR A MULTIFILAMENT SUPERCONDUCTING CABLE AND SHEATH
THUS PRODUCED(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE Gaine POUR CABLE SUPRACONDUCTEUR MULTIFILAMENT ET
Gaine OBtenue SELON CE PROCÉDÉ

WO 03/081104 A2



at least one second silver-based alloy layer (14, 18, 24, 26).

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a sheath for a high-temperature multifilament superconducting cable. According to the invention, the sheath is obtained through the co-extrusion of a cylindrical billet (50) comprising at least two concentric cylinders (52, 54, 56). The invention also relates to a sheath for a high-temperature multifilament superconducting cable which is produced using the aforementioned method. The inventive sheath consists of a tube (10) with a multi-layer wall comprising: a pure silver inner layer (12, 16, 22) and

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'une gaine pour un câble supraconducteur multifilament à haute température. La gaine est obtenue par co-extrusion d'une billette cylindrique (50) formée d'au moins deux cylindres concentriques (52, 54, 56). L'invention concerne également une gaine pour câble supraconducteur multifilament à haute température obtenue selon ce procédé. Elle est constituée d'un tube (10) dont la paroi multicouche comporte: - une couche intérieure (12, 16, 22) d'argent pur, et - au moins une deuxième couche (14, 18, 24, 26) d'alliage à base d'argent.

**PROCEDE DE FABRICATION D'UNE GAINE POUR CABLE
SUPRACONDUCTEUR MULTIFILAMENT ET
GAINNE OBTENUE SELON CE PROCEDE**

5 La présente invention se rapporte aux câbles et bandes supraconducteurs utilisés à la température de l'azote liquide (-196°C) et dits "à haute température" afin de les distinguer de ceux qui fonctionnent à des températures proches de -273°C.

Afin de faciliter la lecture de ce document, il est entendu que le mot «câble»
10 sera utilisé pour désigner, à la fois, des câbles proprement dits et des bandes formées par écrasement de ces câbles.

L'invention concerne, plus particulièrement, d'une part, un procédé de fabrication d'une gaine servant de matrice pour les fibres supraconductrices à haute température d'un câble multifilament et, d'autre part, une gaine obtenue
15 selon ce procédé.

Les câbles supraconducteurs du type ci-dessus sont généralement constitués d'un faisceau de fils en matériau supraconducteur disposés à l'intérieur d'une matrice qui les isole les uns des autres et de l'extérieur.

Le matériau supraconducteur est, typiquement, un oxyde tel que ceux dénommés BSCCO 2223 et 2212 et dont d'autres exemples sont fournis,
20 notamment, dans le brevet US 6 188 921.

Plus précisément, chaque fil supraconducteur est contenu dans une gaine de matériau compatible amenée par étirage à sa dimension finale, d'environ 1,5 mm. Ce fil est ensuite réuni en faisceau avec d'autres fils identiques à l'intérieur d'une gaine externe qui est, à son tour, étirée jusqu'à un diamètre
25 d'environ 1.5 mm, pour former un câble ou, après laminage, une bande multifilament.

La matrice que forment les gaines est généralement métallique. L'argent et ses alliages constituent un matériau préféré des spécialistes dans le domaine car il est ductile, ne pollue pas le fil supraconducteur et est relativement transparent à l'oxygène.

- 5 Malheureusement, l'argent présente des inconvénients. En effet, lorsqu'il est pur, ses propriétés, d'une part, ne lui permettent pas de renforcer le supraconducteur contre de fortes contraintes électromagnétiques dans des champs importants et, d'autre part, ne mettent pas le fil à l'abri d'une rupture. De plus, sa conductivité électrique élevée favorise des pertes ohmiques
10 importantes pour les applications en courant alternatif (pertes transversales).

Pour pallier la faiblesse mécanique de l'argent, il est courant d'utiliser des alliages plus robustes, notamment l'alliage AgMgNi qui durcit par oxydation interne, bien connu dans le domaine. Mais cet alliage n'est, à son tour, pas exempt d'inconvénient. En effet, le nickel qu'il contient est un poison pour le
15 matériau supraconducteur et le magnésium oxydé empêche le soudage entre les fibres lors de la fabrication des multifilaments.

Pour pallier la haute conductivité électrique de l'argent, on utilise des alliages résistifs, notamment l'alliage AgAu qui, lui non plus, n'est pas sans inconvénient. Dans certaines conditions, en effet, l'or affecte les propriétés du
20 supraconducteur.

Pour mettre en œuvre ces combinaisons d'alliages, le brevet US 5 017 553, par exemple, décrit un procédé permettant de réaliser une gaine pour fil supraconducteur dans laquelle deux couches sont superposées, l'une en alliage Ag/Pd et l'autre en argent. Selon le procédé, les couches constituent
25 des tubes indépendants qui sont enfilés l'un dans l'autre, La céramique supraconductrice étant ensuite placée à l'intérieur de cette construction.

Ce genre de techniques présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, il est difficile superposer plusieurs tubes peu épais de matériaux différents et, pour une structure complexe avec beaucoup de tubes, le nombre d'opérations à

réaliser est important. Par ailleurs, les techniques utilisées imposent de disposer, au préalable, de chacun des tubes utilisés. Or, l'argent ayant une mauvaise tenue mécanique, il est difficile de manipuler des tubes fins d'argent et donc d'obtenir une gaine avec une fine couche d'argent.

- 5 La présente invention a pour but de fournir une technologie exempte des inconvénients susmentionnés, tout en bénéficiant des avantages offerts par les procédés de l'art antérieur.

De façon plus précise, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une gaine pour câble supraconducteur à haute température. Il est caractérisé en 10 ce que le tube à paroi multicouche est obtenu par co-extrusion d'une billette cylindrique formée d'au moins deux cylindres concentriques.

L'invention concerne également une gaine pour câble supraconducteur à haute température, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un tube dont la paroi multicouche comporte :

- 15 - une couche intérieure d'argent pur, et
- au moins une deuxième couche d'alliage à base d'argent.

La paroi peut être réalisée en deux, trois ou quatre couches.

De manière avantageuse, les alliages à base d'argent utilisés sont un alliage à forte résistance mécanique, un alliage à forte résistance électrique ou un 20 alliage à forte résistance mécanique et forte résistance électrique.

D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, faite en regard du dessin annexé, dans lequel :

- 25 - les figures 1, 1a, 1b et 1c représentent un tube pour gaine interne,
- les figures 2, 2a, 2b et 1c représentent un tube pour gaine externe,
et
- la figure 3 montre la billette utilisée pour l'obtention de ces tubes.

Sur la figure 1, on a représenté en 10 un tube destiné à former la gaine d'un fil supraconducteur, dite gaine interne. Typiquement, ce tube a un diamètre extérieur de 20 mm et un diamètre intérieur de 17 mm. Sa longueur peut aller

- de 1 à 3 m. Un tel tube, une fois rempli de matériau supraconducteur, est destiné à être étiré jusqu'à un diamètre d'environ 1.5 mm. Il sera ensuite réuni en faisceau avec d'autres fils identiques à l'intérieur d'une gaine externe pour former un faisceau supraconducteur qui sera, à son tour, étiré jusqu'à un
5 diamètre d'environ 1.5 mm, pour former un câble ou, après laminage, une bande multifilament. Le processus de gainage multiple peut éventuellement être effectué en plusieurs étapes faisant appel à au moins une gaine intermédiaire. Dans ce cas, la structure de la gaine intermédiaire est la même que celle de la gaine interne.
- 10 Selon l'invention, la paroi du tube 10 peut être formée de deux, trois ou quatre couches à base d'argent, comme représenté à échelle agrandie sur les figures 1a, 1b et 1c respectivement.
- Quatre matériaux différents sont utilisés pour la constitution des couches, à savoir :
- 15 - de l'argent pur ;
- de l'argent à forte résistance mécanique, dit argent dur, qui peut être, par exemple, l'un des alliages suivants : AgMgNi (99.55 - 0.25 - 0.20), AgMn (99 - 1) ;
- de l'argent à forte résistance électrique, dit argent résistif, qui peut être, par exemple, l'un des alliages suivants : AgAu (96 - 4), AgSb (99-1) ; et
20 - de l'argent à forte résistance mécanique et électrique, dit argent dur-résistif, qui peut être, par exemple, AgAuMgNi (95.55 - 4 - 0.25 - 0.20).
- 25 Selon le mode de réalisation à deux couches de la figure 1a, la couche intérieure 12 est de l'argent pur et la couche extérieure 14 de l'argent résistif.
- Selon le mode de réalisation à trois couches de la figure 1b, la couche intérieure 16 est de l'argent pur, la couche intermédiaire 18 de l'argent dur ou de l'argent dur-résistif et la couche extérieure 20 de l'argent pur. En variante,

la couche intérieure 16 est de l'argent pur, la couche intermédiaire 18 de l'argent dur et la couche extérieure 20 de l'argent résistif.

Enfin, selon le mode de réalisation à quatre couches de la figure 1c, la couche intérieure 22 est de l'argent pur, la première couche intermédiaire 24 de l'argent dur, la deuxième couche intermédiaire 26 de l'argent résistif et la couche extérieure 28 de l'argent pur. En variante, la première couche intermédiaire 24 est de l'argent résistif et la deuxième couche intermédiaire 26 de l'argent dur.

On se référera maintenant à la figure 2 qui représente en 30 un tube destiné à former la gaine externe d'un câble supraconducteur, mentionnée précédemment. Par ses dimensions, le tube 30 ne se distingue pas du tube 10 non étiré qui vient d'être décrit. Comme lui, sa paroi peut être formée de deux, trois ou quatre couches à base d'argent, ainsi que représenté à échelle agrandie sur les figures 2a, 2b et 2c respectivement. Les matériaux constitutifs sont les mêmes, mais l'organisation des différentes couches est différente.

Selon le mode de réalisation à deux couches de la figure 2a, la couche intérieure 32 est de l'argent pur et la couche extérieure 34 de l'argent dur ou de l'argent dur-résistif.

20 Selon le mode de réalisation à trois couches de la figure 2b, la couche intérieure 36 est de l'argent pur, la couche intermédiaire 38 de l'argent dur ou de l'argent dur-résistif et la couche extérieure 40 de l'argent. Dans une première variante, la couche intérieure 36 est de l'argent pur, la couche intermédiaire 38 de l'argent dur et la couche extérieure 40 de l'argent résistif.
25 Dans une deuxième variante, la couche intérieure 36 est de l'argent pur, la couche intermédiaire 38 de l'argent résistif et la couche extérieure 40 de l'argent dur.

Enfin, selon le mode de réalisation à quatre couches de la figure 2c, la couche intérieure 42 est de l'argent pur, la première couche intermédiaire 44 de

l'argent dur, la deuxième couche intermédiaire 46 de l'argent résistif et la couche extérieure 48 de l'argent pur. En variante, la première couche intermédiaire 44 est de l'argent résistif et la deuxième couche intermédiaire 46 de l'argent dur.

5 Qu'il s'agisse des tubes pour gaine interne ou pour gaine externe, les proportions relatives en volume des différentes couches sont les suivantes :

- structure à deux couches :
 - . couche intérieure : 10 à 90%
 - . couche extérieure : 90 à 10%

10 - structure à trois couches :

- . couches intérieure et extérieure : 10 à 40%
- . couche intermédiaire : 80 à 20%

- structure à quatre couches :

- . couches intérieure et extérieure : 10 à 40%
- . couches intermédiaires : 70 à 10%

15 Ainsi sont réalisés un tube pour gaine interne ou intermédiaire et un tube pour gaine externe qui, grâce, à leur structure multicouche, permettent de bénéficier des qualités de l'argent pur et de différents de ses alliages (plus durs et plus résistifs) tout en masquant leurs effets indésirables. Ces gaines permettent de réaliser des bandes supraconductrices d'excellente qualité.

20 On notera, en particulier, que la structure proposée permet, notamment grâce à la présence d'une couche d'alliage d'argent à forte résistivité, de réduire sensiblement les pertes ohmiques dans les applications en courant alternatif. Par ailleurs, pour les tubes utilisant un alliage durci par oxydation, comme AgMgNi, AgAuMgNi ou AgMn, un gainage extérieur par un métal non oxydable, comme Ag pur ou AgAu, permet d'éviter l'oxydation du Mg ou du Mn durant les premières phases de fabrication en le protégeant de l'atmosphère ambiante et de limiter fortement l'usure des filières utilisées.

Le tubes multicouche selon l'invention sont avantageusement obtenus par co-extrusion d'une billette cylindrique 50, telle que montrée à la figure 3 dans le cas d'une structure à trois couches, formée alors de trois cylindres concentriques 52, 54 et 56. Typiquement, cette billette a un diamètre extérieur 5 d'environ 120 mm.

La billette 50 peut être préparée soit en assemblant trois tubes métalliques, de diamètres externe et interne appropriés, respectivement constitués des matériaux désirés, soit en formant, à l'intérieur d'un container, par pressage isostatique à froid, trois tubes en poudre de ces matériaux, puis en soumettant 10 le tout à une opération de frittage, typiquement à une température de 850°C.

Pour simplifier la réalisation de l'assemblage, le tube interne peut éventuellement être remplacé par un cylindre plein, lequel est percé par la suite.

L'extrusion de la billette 50 est effectuée ensuite selon tout procédé connu de 15 l'homme de métier pour obtenir finalement le tube 10 ou 30, dont le diamètre extérieur est réduit d'un facteur 2 à 10 par rapport au diamètre initial de la billette.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une gaine pour un câble supraconducteur multifilament à haute température, caractérisé en ce que ladite gaine est obtenue par co-extrusion d'une billette cylindrique (50) formée d'au moins deux cylindres concentriques (52, 54, 56).
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite billette (50) est réalisée en assemblant au moins deux tubes métalliques respectivement constitués des matériaux désirés.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite billette (50) 10 est réalisée en formant, à l'intérieur d'un container, par pressage isostatique à froid, au moins deux tubes en poudre respectivement constitués des matériaux désirés, puis en soumettant ces tubes à une opération de frittage.
4. Gaine pour câble supraconducteur multifilament à haute température 15 réalisée par le procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un tube (10, 30) dont la paroi comporte, liées de manière intime :
 - une couche intérieure d'argent pur, et
 - au moins une deuxième couche d'alliage à base d'argent.
- 20 5. Gaine interne pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de deux couches, soit :
 - une couche intérieure (12) d'argent pur, et
 - une couche extérieure (14) d'alliage d'argent à forte résistance 25 électrique.
6. Gaine interne pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de trois couches, soit :
 - une couche intérieure (16) d'argent pur,

- une couche intermédiaire (18) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique, et
- une couche extérieure (20) d'argent pur.

5 7. Gaine interne pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de trois couches, soit :

10

- une couche intérieure (16) d'argent pur,
- une couche intermédiaire (18) d'alliage argent à forte résistance mécanique et forte résistance électrique, et
- une couche extérieure (20) d'argent pur.

15

8. Gaine interne câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de trois couches, soit :

- une couche intérieure (16) d'argent pur,
- une couche intermédiaire (18) d'alliage argent à forte résistance mécanique, et
- une couche extérieure (20) d'argent à forte résistance électrique.

20

9. Gaine interne pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de quatre couches, soit :

25

- une couche intérieure (22) d'argent pur,
- une première couche intermédiaire (24) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique,
- une deuxième couche intermédiaire (26) d'alliage d'argent à forte résistance électrique, et
- une couche extérieure (28) d'argent pur.

10. Gaine interne pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de quatre couches, soit :

- une couche intérieure (22) d'argent pur,
- une première couche intermédiaire (24) d'alliage argent à forte résistance électrique,
- une deuxième couche intermédiaire (26) d'alliage argent à forte résistance mécanique, et
- une couche extérieure (28) d'argent pur.

5 11. Gaine externe pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de deux couches, soit :

- 10
- une couche intérieure (32) d'argent pur, et
 - une couche extérieure (34) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique.

12. Gaine externe pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de deux couches, soit :

- 15
- une couche intérieure (32) d'argent pur, et
 - une couche extérieure (34) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique et forte résistance électrique.

13. Gaine externe pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de trois couches, soit :

- 20
- une couche intérieure (36) d'argent pur,
 - une couche intermédiaire (38) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique, et
 - une couche extérieure (40) d'argent pur.

25 14. Gaine externe pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de trois couches, soit :

- une couche intérieure (36) d'argent pur,

- une couche intermédiaire (38) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique et forte résistance électrique, et
- une couche extérieure (40) d'argent pur.

15. Gaine externe pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de trois couches, soit :

- une couche intérieure (36) d'argent pur,
- une couche intermédiaire (38) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique, et
- 10 - une couche extérieure (40) d'alliage d'argent à forte résistance électrique.

16. Gaine externe pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de trois couches, soit :

- 15 - une couche intérieure (36) d'argent pur,
- une couche intermédiaire (38) d'alliage d'argent à forte résistance électrique, et
- une couche extérieure (40) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique.

20 17. Gaine externe pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de quatre couches, soit :

- une couche intérieure (42) d'argent pur,
- une première couche intermédiaire (44) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique,
- 25 - une deuxième couche intermédiaire (46) d'alliage d'argent à forte résistance électrique, et
- une couche extérieure (48) d'argent pur.

18. Gaine externe pour câble supraconducteur multifilament selon la revendication 4, caractérisée en ce que la paroi du tube est formée de quatre couches, soit :

- une couche intérieure (42) d'argent pur,
- 5 - une première couche intermédiaire (44) d'alliage argent à forte résistance électrique,
- une deuxième couche intermédiaire (46) d'alliage d'argent à forte résistance mécanique, et
- une couche extérieure (48) d'argent pur.

1/2



Fig.1

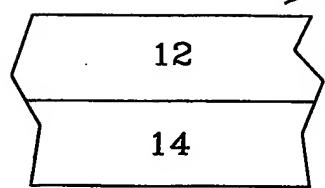


Fig.1a

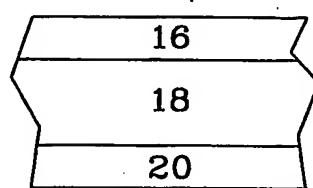


Fig.1b

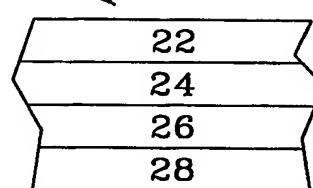


Fig.1c



Fig.2

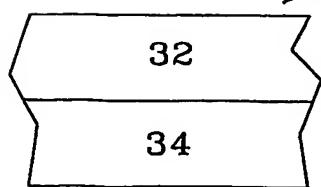


Fig.2a

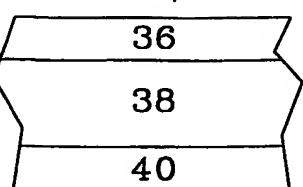


Fig.2b

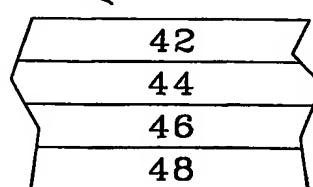


Fig.2c

2/2

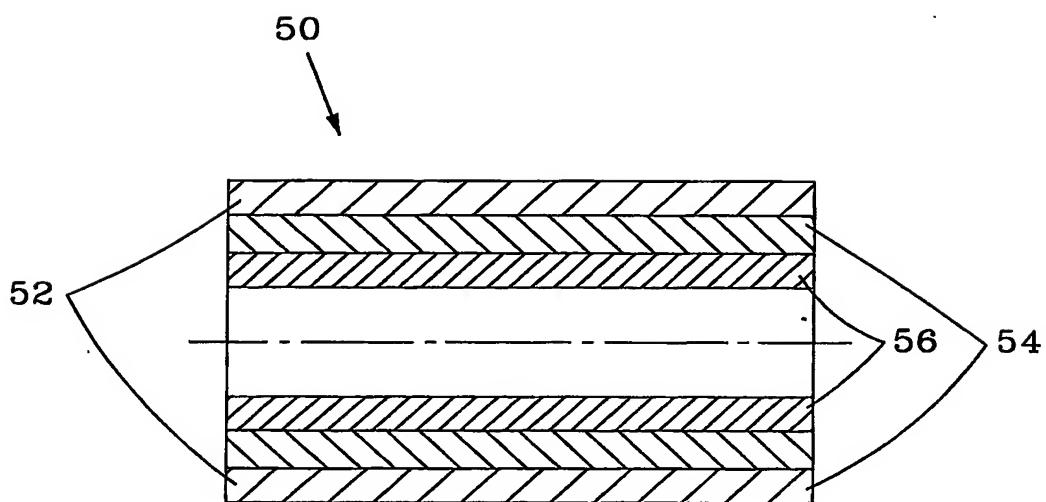


Fig.3